

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181095

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C30B 29/36
C30B 23/00

(21)Application number : 11-364593

(71)Applicant : SHIKUSUON:KK
KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE
MITSUBISHI CORP
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 22.12.1999

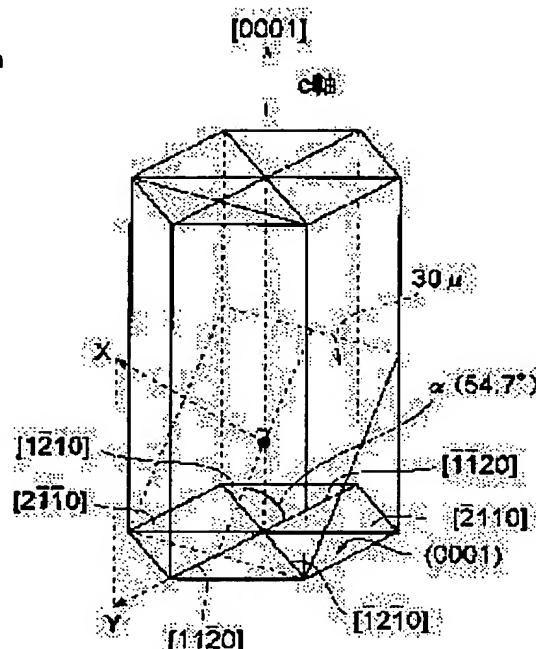
(72)Inventor : SHIOMI HIROSHI
KIMOTO TSUNENOBU
MATSUNAMI HIROYUKI

(54) SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL AND ITS GROWING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an SiC single crystal reduced in micropipes exposed on the surface and lamination defect and provide a method for growing the single crystal.

SOLUTION: In the growth of the SiC single crystal, an SiC crystal 40 is characteristically grown on a seed crystal 30 comprising an SiC single crystal that is deviated by an angle (α) to the face {0001} ($20^\circ < \alpha < 60^\circ$) and has an exposed face 30u, having an angle β of $\leq 15^\circ$ between a vector obtained by projecting its normal vector to the {0001} face and a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The growth approach of the SiC single crystal characterized by growing up a SiC single crystal on the seed crystal with which the include angle beta of the vector and the $\langle 11-20 \rangle$ direction which it is the approach of growing up a SiC single crystal, and only the include angle alpha (20 degrees < alpha < 60 degrees) shifted to {0001} sides, and projected the normal vector on {0001} sides to make consists of a SiC single crystal to which the field which is less than 15 degrees was exposed.

[Claim 2] Said include angle alpha is the growth approach of the SiC single crystal according to claim 1 characterized by 25-degree or more being 55 degrees or less.

[Claim 3] Said include angle beta is the growth approach of the SiC single crystal according to claim 1 or 2 characterized by being less than 10 degrees.

[Claim 4] It is the growth approach of a SiC single crystal any or given in 1 term among claims 1 – claims 3 which are characterized by installing said seed crystal in the crucible made from a graphite, making SiC raw material powder sublimate within said crucible, and making said SiC single crystal recrystallize on said seed crystal.

[Claim 5] It is the growth approach of a SiC single crystal any or given in 1 term among claims 1–3 characterized by installing said seed crystal in a fission reactor, and growing up said SiC single crystal on said seed crystal by the chemical-vapor-deposition method in said fission reactor.

[Claim 6] The SiC single crystal characterized by being grown up among claim 1 – claim 5 by the growth approach of a SiC single crystal any or given in 1 term.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the SiC single crystal suitable for semi-conductor electronic parts etc., and its growth approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, research of the compound semiconductor which consists of light elements, such as silicon carbide (SiC) or gallium nitride (GaN), is prosperous. It is the description that its binding energy is strong since this compound semiconductor consists of light elements, consequently the forbidden-band width of face (band gap) of energy, dielectric-breakdown electric field, and thermal conductivity are large. And SiC attracts attention as an ingredient for ultraviolet luminescence devices taking advantage of the description of this wideband gap from efficient and a quantity proof-pressure power device, a high frequency power device, an elevated-temperature actuation device, or blue especially. However, since binding energy is strong, training of the bulk crystal by recrystallization of the melt which does not dissolve even if it makes it an elevated temperature in atmospheric pressure, but is used with other semi-conductors, such as silicon (Si), is difficult for the compound of SiC.

[0003] the so-called advanced Rayleigh carried by the Japanese Patent Publication No. No. 48792 [59 to] official report, and JP,2-30699,A as an approach of growing up a bulk-like SiC single crystal — law is known. This advanced Rayleigh method installs the seed crystal which becomes a crucible made from a graphite from a SiC single crystal, makes raw material SiC powder sublimate under a reduced pressure ambient atmosphere further, and makes the SiC single crystal of the purpose scale recrystallize on seed crystal.

[0004] In the so-called sublimating methods including this advanced Rayleigh method, the SiC single crystal substrate to which [0001] sides were mainly exposed is used as that seed crystal. However, since the defect prolonged in the <0001> shaft orientations of a micro pipe reached on the surface of a single crystal when growing up a SiC single crystal using the SiC single crystal substrate whose field bearing is [0001], when the component was produced using this SiC single crystal, there was a case where leakage current etc. occurred.

[0005] As a technique for solving the problem about this micro pipe, the growth approach of the SiC single crystal carried by for example, the patent No. 2804860 official report is learned. As seed crystal, the SiC single crystal to which the crystal face where only the include angle alpha of 60 degrees – 120 degrees shifted from [0001] sides was exposed is used for this approach, and the SiC single crystal to which the {1-100} side and {11-20} side were exposed is more preferably used for it. If such seed crystal is used, the micro pipe which reaches on the surface of a single crystal can be decreased.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following problems in the growth approach of the SiC single crystal carried by the patent No. 2804860 official report. Namely, as the artificers of invention indicated by this official report have stated in a FIJKA status solid (b) and (No. 202 163 pages -, and 175-page 1997) When using the SiC single crystal which the {1-100} side or {11-20} side exposed as seed crystal Although control of a crystal polymorphism was completed and the attainment to the front face of a micro pipe could be controlled, there was a problem that the stacking fault (stacking fault) of high density was exposed to the front face of a SiC single crystal. In case this stacking fault grows up a crystal, it spreads in the shape of a field, and when this stacking fault produces a component using the SiC single crystal exposed to the front face, it has a possibility that leakage current etc. may occur as well as the case where the SiC single crystal which the micro pipe exposed to the front face is used.

[0007] This invention is made in view of this situation, and aims at offering the SiC single crystal with which the micro pipe and stacking fault which are exposed to a front face were reduced, and its growth approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention is the approach of growing up a SiC single crystal. Only an include angle α ($20 \text{ degrees} < \alpha < 60 \text{ degrees}$) shifts to {0001} sides. It is characterized by growing up a SiC single crystal on the seed crystal with which the include angle β of the vector and the $\langle 11\text{--}20 \rangle$ direction which projected the normal vector on {0001} sides to make consists of a SiC single crystal to which the field which is less than 15 degrees was exposed.

[0009] According to the growth approach of the SiC single crystal concerning this invention, the stacking fault which spreads by using the seed crystal to which such a field was exposed in a field perpendicular to the micro pipe prolonged in the $\langle 0001 \rangle$ directions or this $\langle 0001 \rangle$ direction can control the situation where arrive at the side face of a SiC single crystal, and a micro pipe and a stacking fault arrive at a front face.

[0010] Moreover, as for an include angle α , it is desirable that it is [25 degree or more] 55 degrees or less, and, as for an include angle β , it is desirable that it is less than 10 degrees.

[0011] Furthermore, in the growth approach of the SiC single crystal concerning this invention, it is desirable to install seed crystal in the crucible made from a graphite, to make SiC raw material powder sublimate within crucible, and to make a SiC single crystal recrystallize on seed crystal. Moreover, seed crystal may be installed in a fission reactor and a SiC single crystal may be grown up on seed crystal by the chemical-vapor-deposition method in a fission reactor.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to an accompanying drawing, the suitable operation gestalt of the SiC single crystal concerning this invention and its growth approach is explained to a detail. In addition, although the direction of a grid and lattice plane of a crystal may be used by explanation of an operation gestalt and an example, the notation of the direction of a grid and a lattice plane is explained here. Individual bearing is made for () and a set side to show \square and set bearing by $\langle \rangle$, and to show an individual side by $\{ \}$, respectively. Moreover, about a negative characteristic, on crystallography, although “-” (bar) is to be attached on a figure, a negative sign will be attached before a figure on account of specification creation.

[0013] Drawing 1 is the sectional view showing the crystal growth equipment 2 for growing up the SiC single crystal of this operation gestalt. the coil 8 of a water cooling type with which crystal growth equipment 2 surrounds the heat-shield member 6 which prevents that the crucible 4 made from the graphite for mainly growing up a SiC single crystal inside and the heat of crucible 4 are emitted to the exterior, and this heat-shield member 6, and the high frequency coil 10 for heating crucible 4, while being wound around the perimeter of a coil 8 — since — it is constituted. Moreover, the gas installation tubing 12 for introducing inert gas, such as argon gas, is inserted in the summit section of a coil 8, and the gas exhaust pipe 14 for discharging inert gas outside is inserted in the pars basilaris ossis occipitalis of a coil 8.

[0014] the hold section 16 which holds the raw material 15 which crucible 4 makes the shape of a closed-end cylindrical shape, and consists of SiC polycrystal, the covering device 18 which closes up opening of this hold section 16, and the seed crystal arrangement section 20 by which seed crystal 30 was fixed to the base while being attached in the covering device 18 — since — it changes.

[0015] Here, with reference to drawing 2, the seed crystal 30 of this operation gestalt is explained. As shown in this drawing, only an include angle α ($\alpha = 54.7 \text{ degrees}$) shifts to (1 {0001}) side as seed crystal 30. And field 30u from which the (2) $[11\text{--}20]$ which is vector [which projected the normal vector X on {0001} sides] Y, and one of $\langle \text{the } 11\text{--}20 \rangle$ direction becomes parallel, The SiC single crystal of 4H mold polytype (the crystal structure from which “H” serves as hexagonal system by four layers, and, as for “4”, an atomic laminating serves as a round term is meant) which ***** (ed) is used.

[0016] Next, the growth approach of a SiC single crystal is explained with reference to drawing 1 – drawing 4.

[0017] After installing the crucible 4 which held a raw material 15 and seed crystal 30 in a coil 8, evacuation of the inside of a coil 8 is carried out for about about 1 hour, next from the gas installation tubing 12, inert gas is introduced and the inside of a coil 8 is made into ordinary pressure (about $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$). And after carrying out evacuation of the inside of a coil 8 about about 10 minutes again, from the gas installation tubing 12, inert gas is introduced and the inside of a coil 8 is again made into ordinary pressure (about $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$).

[0018] After the above activity is completed, it is begun with a high frequency coil 10 to heat crucible 4. Under the present circumstances, while making temperature of crucible 4 into about 2000 degrees C, a temperature gradient is given so that only about 50 degrees C of temperature of seed crystal 30 may become low rather than the temperature of a raw material 15. The pressure in a coil 8 is reduced to coincidence to about $5.3 \times 10^2 \text{ Pa}$. The raw material 15 which consists of SiC polycrystal can sublimate by this, the gas of a raw material 15 can reach seed crystal 30, and as shown in drawing 3, the SiC single crystal 40 of 4H mold polytype with a diameter of about 2 inches can be grown up on surface (exposure) 30u of seed crystal 30. In addition, in drawing 3, in order to make an understanding of invention easy, the SiC single crystal 40 is located above seed crystal 30, but in practice, the SiC single crystal 40 grows under the seed crystal 30 so that drawing 1 may show.

[0019] Here, with reference to drawing 3, it explains like the growth fault of the SiC single crystal 40 in full detail. Usually, it faces growing up a SiC single crystal, and the stacking fault which spreads in the micro pipe prolonged in the $\langle 0001 \rangle$ directions and a field perpendicular to the $\langle 0001 \rangle$ directions is included inside a SiC single crystal in many cases. And when many micro pipes and stacking faults produce a component using the SiC single crystal exposed to the front face, there is a possibility that leakage current etc. may occur.

[0020] Only an include angle α ($\alpha = 54.7$ degrees) shifts to (1 $\{0001\}$) side like this operation gestalt here. And if the seed crystal 30 to which the field where the (2) $[11-20]$ which is vector [which projected the normal vector X on $\{0001\}$ sides] Y, and one of $\langle 11-20 \rangle$ direction becomes parallel was exposed is used Surface 30u of seed crystal 30 will have the inclination of about 35.3 degrees to the $\langle 0001 \rangle$ directions where the micro pipe 42 (the alternate long and short dash line in drawing shows) is prolonged. For this reason, if the SiC single crystal 40 is grown up to some extent, the micro pipe 42 can control the situation where arrive at 40s of side faces of the SiC single crystal 40, and the micro pipe 42 reaches surface 40u. Moreover, surface 30u of seed crystal 30 has the inclination of about 54.7 degrees to the field where a stacking fault 44 (a drawing destructive line shows) spreads, i.e., a field perpendicular to the $\langle 0001 \rangle$ directions. For this reason, if the SiC single crystal 40 is grown up to some extent, a stacking fault 44 can control the situation where arrive at 40s of side faces of the SiC single crystal 40, and a stacking fault 44 reaches surface 40u.

[0021] Moreover, when a field (0001) carries out crystal growth using the seed crystal which appeared in the front face as shown also in the paper of Sugiyama and others of the 423 proceeding 583 pages of the symposium of material research SOSAIATI in 1996, the $\langle 11-20 \rangle$ direction has a quick growth rate compared with the $\langle 1-100 \rangle$ direction, and the obtained crystal becomes an inclination used as the hexagonal prism with which the $\langle 11-20 \rangle$ direction became **. It is thought that such a phenomenon is produced by difference of the joint hand of Si atom which appears in a front face, and C atom. And since the joint hand of Si atom and C atom is different in this way, the rate to which the micro pipe 42 and a stacking fault 44 extend toward 40s of side faces of the SiC single crystal 40 by making Vector Y parallel with the $[11-20]$ direction increases, and it is thought that the micro pipe 42 and stacking fault 44 which are exposed to surface 40u of the SiC single crystal 40 as shown in the below-mentioned example decrease.

[0022] In addition, an include angle α is not restricted to 54.7 degrees, but should just fill 20 degrees $< \alpha < 60$ degrees. As the below-mentioned example also shows, at 20 degrees or less, the micro pipe 42 does not escape [an include angle α] on 40s of side faces of the SiC single crystal 40, but an include angle α is for a stacking fault 44 not to escape on 40s of side faces at 60 degrees or more. Moreover, since a micro pipe may not necessarily restrict extending in the $\langle 0001 \rangle$ directions but may be somewhat prolonged with an inclination as shown in the physical status (solid b) 202-volume five pages in 1997, an include angle α is preferably good to make it 25 degrees or more 55 degrees or less. If an include angle α is made into such range, the micro pipe 42 and a stacking fault 44 can raise possibility of arriving at 40s of side faces of the SiC single crystal 40.

[0023] Moreover, as shown in drawing 4, Vector Y and the $[11-20]$ direction do not necessarily need to be parallel, and the include angle β between both should just be less than 15 degrees. If an include angle β is less than 15-degree extent, the rate to which the micro pipe 42 and a stacking fault 44 extend toward 40s of side faces of the SiC single crystal 40 increases, and the situation where these defects arrive at the front face of the SiC single crystal 40 can be prevented effectively. Furthermore, if an include angle β is less than 10 degrees, it can reduce defect density further, so that the below-mentioned example may also show. In addition, although between Vector Y and individual bearings $[11-20]$ is made into the include angle β with this operation gestalt, it is good also considering between other individual bearings included in the set bearing $\langle 11-20 \rangle$ as an include angle β .

[0024] In addition, although the above-mentioned operation gestalt explained the case where a SiC single crystal was grown up by the so-called sublimating method, a SiC single crystal may be grown up on the seed crystal in a fission reactor by the so-called chemical-vapor-deposition method.

[0025]

[Example] The SiC single crystal and its growth approach of this invention are further explained concretely based on an example.

[0026] In the [example 1] example 1, $\beta = 0$ -degree 4 H-SiC single crystal was used at the include angle of $\alpha = 24$ degrees as seed crystal 30. And inert gas was introduced in the coil 8, the pressure was held to about 1.013×10^5 Pa, and while making temperature of a raw material 15 into about 2300 degrees C, temperature of seed crystal 30 was made into about 2170 degrees C. Thus, by performing a temperature setup by ordinary pressure, it can prevent that a bad crystalline crystal grows. Then, the pressure in a coil 8 was lowered to 5.3×10^2 Pa, and bulk growth of the SiC single crystal 40 with a diameter of 2 inches was carried out on seed crystal 30. The growth rates at this time were about 0.7 mm/h.

[0027] Thus, when Raman spectroscopic analysis of the obtained SiC single crystal 40 was carried out, it became clear that the whole front face was 4H mold. Furthermore, after slicing the bulk of the SiC single crystal 40 with a thickness of about 330 micrometers in the shape of a wafer, by the diamond wheel, polish processing was performed and the front rear face of a wafer was made into the shape of a mirror plane. The whole front face of the wafer of this SiC single crystal is homogeneous, and viewing showed that neither polycrystallizing from an edge nor polymorphism-ization of a crystal had taken place. Furthermore, when etching processing was performed and evaluated to the wafer using the melting potassium hydroxide, the micro pipe and the stacking fault were not observed on the surface of the wafer.

[0028] In the [example 2] example 2, $\beta = 5$ -degree 6 H-SiC single crystal was used at the include angle of $\alpha = 30$ degrees as seed crystal 30. And the pressure in a coil 8 was held to about 3.99×10^3 Pa, while making temperature of a raw material 15 into about 2400 degrees C, temperature of seed crystal 30 was made into about 2350 degrees C, and bulk growth of the SiC single crystal 40 with a diameter of 2 inches was carried out on seed crystal 30. The growth rate at this time was 0.7 mm/h. And like the example 1, the bulk of the SiC single crystal 40 was sliced, the wafer was produced, and when etching processing was performed and evaluated to this wafer, the micro pipe and the stacking fault were not observed.

[0029] Furthermore, when it changed 5 degrees of include angles α at a time and the defect density of a SiC single crystal was investigated, making an include angle β regularity (0 degree), the result as shown in the following table 1 was obtained. In evaluation of defect density, all the defects of the shape of the shape of a hole which etched for 10 minutes and appeared with the 500-degree C melting potassium hydroxide, the shape of a muscle, and a wedge were taken into consideration. In addition, 4 H-SiC was used for seed crystal.

[Table 1]

実験 No.	角度 α (°)	欠陥密度 (cm^{-2})
1	0	1 1 3
2	5	8 2
3	1 0	2 7
4	1 5	2 0
5	2 0	1 0
6	2 5	1
7	3 0	0
8	3 5	3
9	4 0	1
1 0	4 5	0
1 1	5 0	4
1 2	5 5	5
1 3	6 0	1 0
1 4	6 5	2 0
1 5	7 0	3 7

角度 $\beta = 0^\circ$

[0030] The include angle α was larger than more than 25 degree (experiment 6), i.e., 20 degrees, and Table 1 showed that defect density could be reduced remarkably below at 55 degrees (experiment 12), at i.e., the time of less than 60 degrees.

[0031] Next, when it changed 5 degrees of include angles β at a time and the defect density of a SiC single crystal was investigated, making an include angle α regularity (30 degrees), the result as shown in the following table 2 was obtained. In addition, 4 H-SiC was used for seed crystal.

[Table 2]

実験 No.	角度 β (°)	欠陥密度 (cm^{-2})
1	0	0
2	5	0
3	1 0	5
4	1 5	1 0
5	2 0	2 5

角度 $\alpha = 30^\circ$

[0032] Table 2 showed that an include angle β could reduce defect density remarkably at the time of less

than 15 degrees (experiment 4) and less than 10 more degrees (experiment 3).

[0033] In the [example 3] example 3, the SiC single crystal was grown up on this seed crystal by the chemical-vapor-deposition method (CVD method), using the SiC wafer obtained in the example 1 as seed crystal. This seed crystal serves as an include angle of $\alpha = 24$ degrees, and an include angle of $\beta = 0$ degree like the seed crystal of an example 1.

[0034] First, after giving gas phase etching by HCl/H₂ gas to a SiC wafer at 1300 degrees C, the temperature up was carried out to 1500 degrees C, material gas (silane: SiH₄, propane:C₃H₈, etc.) was introduced, and growth was started. By the chemical-vapor-deposition method, after growing up 4.6 micrometers of n mold SiC buffer layers of effective donor consistency $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ – $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 12 micrometers of n mold barrier layers of effective donor consistency $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ – $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ were grown up. In addition, n-type conduction nature control was performed by adding nitrogen gas during growth. The main growth conditions at this time are as follows. In addition, all flow rates show the value converted into reference condition.

パツファ層 : SiH₄ 流量 0.30 cm³/min

C₃H₈ 流量 0.20 cm³/min
 N₂ 流量 6×10^{-2} cm³/min
 H₂ 流量 3.0 l/min
 基板温度 1500°C
 成長時間 110分

活性層 : SiH₄ 流量 0.50 cm³/min
 C₃H₈ 流量 0.50 cm³/min
 N₂ 流量 2×10^{-2} cm³/min
 H₂ 流量 3.0 l/min
 基板温度 1500°C
 成長時間 180分

[0035] When the front face of the SiC single crystal grown up on this condition was observed under the differential interference light study microscope, it became clear that it considered as the mirror plane condition. Moreover, when KOH etching estimated, it turned out that the micro pipe and the stacking fault have not arrived at a front face.

[0036] In the [example 4] example 4, the same seed crystal (the include angle of $\alpha = 24$ degrees, include angle of $\beta = 0$ degree) as an example 1 was installed on the susceptor which carried out SiC coating, and the SiC single crystal was grown up on this seed crystal by the chemical-vapor-deposition method (CVD method) within the reaction. After giving gas phase etching by H₂ gas to seed crystal at 1800 degrees C, the temperature up was carried out to 2100 degrees C, material gas (silane: SiH₄, propane:C₃H₈, etc.) was introduced, and growth was started. The growth conditions are as follows.

SiH₄ flow rate 50 cm³/min C₃H₈ flow rate 30 cm³/min H₂ flow rate 10.0 l/min substrate temperature 2100 degrees C [0037] Under these conditions, the SiC single crystal was grown up until thickness was set to 35mm. When the front face of the SiC single crystal grown up was observed under the differential interference light study microscope, it became clear that it considered as the mirror plane condition. Moreover, when KOH etching estimated, it turned out that the micro pipe and the stacking fault have not arrived at a front face.

[0038] As mentioned above, although invention made by this invention person was concretely explained based on the operation gestalt, this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. For example, the crystal growth equipment for growing up a SiC single crystal is not restricted to what is shown in drawing 1, in addition various things can be used for it.

[0039]

[Effect of the Invention] As explained above, the micro pipe and stacking fault which a micro pipe and a stacking fault hardly expose the SiC single crystal of this invention to a front face, and are exposed to the front face of a SiC single crystal according to the growth approach of the SiC single crystal of this invention can be reduced.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the crystal growth equipment for growing up the SiC single crystal of this invention.

[Drawing 2] It is drawing used in order to explain the exposure of the seed crystal used by this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the micro pipe in a SiC single crystal, and the condition of a stacking fault.

[Drawing 4] It is drawing used in order to explain an include angle beta.

[Description of Notations]

2 [— A coil, 10 / — A high frequency coil, 15 / — A raw material, 20 / — The seed crystal arrangement section, 30 / — Seed crystal, 30u / — A seed crystal front face (exposure), 40s / — A seed crystal side face, 40 / — A SiC single crystal, 40 u—SiC single crystal front face, 42 / — A micro pipe, 44 / — Stacking fault.] —
— Crystal growth equipment, 4 — Crucible, 6 — A heat-shield member, 8

[Translation done.]

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページト(参考)
C 3 0 B 29/36		C 3 0 B 29/36	A 4 G 0 7 7
23/00		23/00	

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-364593	(71)出願人	599012835 株式会社シクスオン 京都府京都市東山区下河原通八坂島居前下 ル下河原町463番地の1 グレーシイ京都 東山707号
(22)出願日	平成11年12月22日(1999. 12. 22)	(74)上記1名の代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)
		(71)出願人	000156938 関西電力株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
		(71)出願人	000005979 三菱商事株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番3号

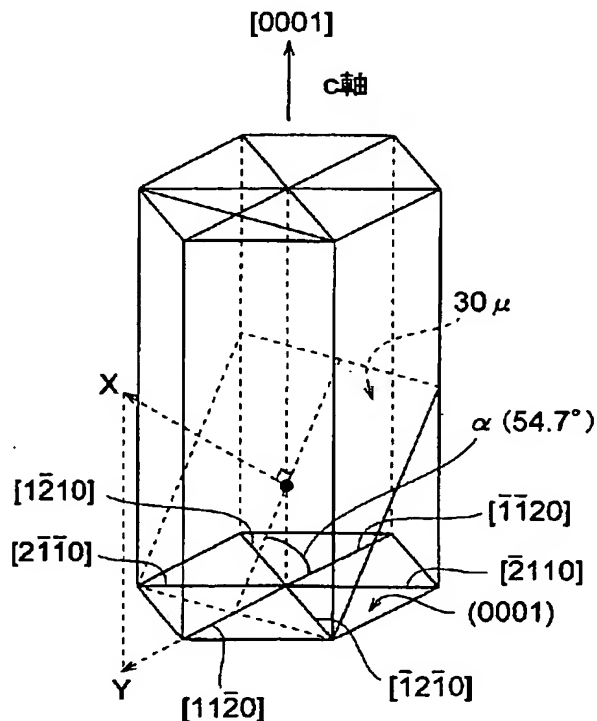
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 SiC単結晶およびその成長方法

(57) 【要約】

【課題】 表面に露出するマイクロパイプおよび積層欠陥が低減されたSiC単結晶およびその成長方法を提供すること。

【解決手段】 SiC単結晶を成長させる方法であって、 $\{0001\}$ 面に対して角度 α ($20^\circ < \alpha < 60^\circ$) だけずれ、且つ、その法線ベクトルを $\{0001\}$ 面に投影したベクトルと $\langle 11-20 \rangle$ 方向とのなす角度 β が 15° 以内である面 $30u$ を露出させたSiC単結晶からなる種結晶30上に、SiC単結晶40を成長させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiC単結晶を成長させる方法であつて、

{0001}面に対して角度 α ($20^\circ < \alpha < 60^\circ$) だけずれ、且つ、その法線ベクトルを{0001}面に投影したベクトルと $\langle 11-20 \rangle$ 方向とのなす角度 β が 15° 以内である面を露出させたSiC単結晶からなる種結晶上に、SiC単結晶を成長させることを特徴とするSiC単結晶の成長方法。

【請求項2】 前記角度 α は、 25° 以上 55° 以下であることを特徴とする請求項1記載のSiC単結晶の成長方法。

【請求項3】 前記角度 β は、 10° 以内であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のSiC単結晶の成長方法。

【請求項4】 黒鉛製の坩堝内に前記種結晶を設置し、前記坩堝内でSiC原料粉末を昇華させて前記種結晶上に前記SiC単結晶を再結晶させることを特徴とする請求項1～請求項3のうち何れか一項記載のSiC単結晶の成長方法。

【請求項5】 反応炉内に前記種結晶を設置し、前記反応炉内で化学気相堆積法によって前記種結晶上に前記SiC単結晶を成長させることを特徴とする請求項1～3のうち何れか一項記載のSiC単結晶の成長方法。

【請求項6】 請求項1～請求項5のうち何れか一項記載のSiC単結晶の成長方法により成長させられたことを特徴とするSiC単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体電子部品等に適したSiC単結晶およびその成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、炭化珪素(SiC)あるいは窒化ガリウム(GaN)等の軽元素で構成される化合物半導体の研究が盛んである。かかる化合物半導体は、軽元素で構成されているため結合エネルギーが強く、その結果、エネルギーの禁制帯幅(バンドギャップ)、絶縁破壊電界、熱伝導度が大きいことが特徴である。そして、特にSiCは、このワイドバンドギャップの特徴を活かして、高効率・高耐圧パワーデバイス、高周波パワーデバイス、高温動作デバイス、あるいは青色から紫外発光デバイス用の材料として注目を集めている。しかしながら、結合エネルギーが強いため、SiCの化合物は、大気圧では高温にしても融解せず、シリコン(Si)など他の半導体で用いられる融液の再結晶化によるバルク結晶の育成が困難である。

【0003】バルク状のSiC単結晶を成長させる方法としては、特公昭第59-48792号公報や特開平2-30699号公報に掲載されたいわゆる改良型レーリ

ー法が知られている。この改良型レーリー法は、黒鉛製のるつぽにSiC単結晶からなる種結晶を設置し、さらに減圧雰囲気下で原料SiC粉末を昇華させて、種結晶上に目的規模のSiC単結晶を再結晶させるものである。

【0004】この改良型レーリー法をはじめとするいわゆる昇華法においては、その種結晶として、主として{0001}面を露出させたSiC単結晶基板が使用されている。しかしながら、面方位が{0001}であるSiC単結晶基板を用いてSiC単結晶を成長させる場合、マイクロパイプという $\langle 0001 \rangle$ 軸方向に延びる欠陥が単結晶の表面に到達するため、このSiC単結晶を用いて素子を作製すると、リーク電流等が発生する場合があった。

【0005】このマイクロパイプに関する問題を解消するための技術として、例えば特許第2804860号公報に掲載されたSiC単結晶の成長方法が知られている。この方法は、種結晶として{0001}面より $60^\circ \sim 120^\circ$ の角度 α だけずれた結晶面を露出させたSiC単結晶を使用するものであり、より好ましくは、{1-100}面や{11-20}面を露出させたSiC単結晶を使用するものである。このような種結晶を使用すれば、単結晶の表面に到達するマイクロパイプを減少させることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許第2804860号公報に掲載されたSiC単結晶の成長方法には、次のような問題があった。すなわち、同公報に記載された発明の発明者らがフィジカステイタスソリッド(b)(202号163頁～175頁1997年)において述べているように、{1-100}面あるいは{11-20}面が露出したSiC単結晶を種結晶として使用する場合は、結晶多形の制御ができ、マイクロパイプの表面への到達を抑制できるものの、高密度の積層欠陥(スタッキングフォールト)がSiC単結晶の表面に露出するという問題があった。この積層欠陥は、結晶を成長させる際に面状に広がるものであり、かかる積層欠陥が表面に露出したSiC単結晶を用いて素子を作製すると、マイクロパイプが表面に露出したSiC単結晶を用いる場合と同様に、リーク電流等が発生するおそれがある。

【0007】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、表面に露出するマイクロパイプおよび積層欠陥が低減されたSiC単結晶およびその成長方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、SiC単結晶を成長させる方法であつて、{0001}面に対して角度 α ($20^\circ < \alpha < 60^\circ$) だけずれ、且つ、その法線ベクトルを{0001}

面に投影したベクトルと $\langle 11-20 \rangle$ 方向とのなす角度 β が 15° 以内である面を露出させたSiC単結晶からなる種結晶上に、SiC単結晶を成長させることを特徴とする。

【0009】本発明に係るSiC単結晶の成長方法によれば、このような面を露出させた種結晶を用いることで、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に延びるマイクロパイプやこの $\langle 0001 \rangle$ 方向と垂直な面に広がる積層欠陥はSiC単結晶の側面に到達し、マイクロパイプ及び積層欠陥が表面に到達する事態を抑制することができる。

【0010】また、角度 α は、 25° 以上 55° 以下であることが好ましく、角度 β は、 10° 以内であることが好ましい。

【0011】さらに、本発明に係るSiC単結晶の成長方法において、黒鉛製の坩堝内に種結晶を設置し、坩堝内でSiC原料粉末を昇華させて種結晶上にSiC単結晶を再結晶させることが好ましい。また、反応炉内に種結晶を設置し、反応炉内で化学気相堆積法によって種結晶上にSiC単結晶を成長させてもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して、本発明に係るSiC単結晶およびその成長方法の好適な実施形態について詳細に説明する。尚、実施形態および実施例の説明で結晶の格子方向および格子面を使用する場合があるが、ここで、格子方向及び格子面の記号の説明をしておく。個別方位は $[\]$ 、集合方位は $\langle \ \rangle$ 、個別面は $(\)$ 、集合面は $\{ \ }$ でそれぞれ示すことにする。また、負の指数については、結晶学上、“ $-$ ”（バー）を数字の上に付けることになっているが、明細書作成の都合上、数字の前に負号を付けることにする。

【0013】図1は、本実施形態のSiC単結晶を成長させるための結晶成長装置2を示す断面図である。結晶成長装置2は、主として、内部でSiC単結晶を成長させるための黒鉛製の坩堝4と、坩堝4の熱が外部へ放出されるのを防止する熱シールド部材6と、この熱シールド部材6を包囲する水冷式の反応管8と、反応管8の周囲に巻回されるとともに坩堝4を加熱するための高周波コイル10と、から構成されている。また、反応管8の頂上部には、アルゴンガスなどの不活性ガスを導入するためのガス導入管12が介挿され、反応管8の底部には、不活性ガスを外部に排出するためのガス排出管14が介挿されている。

【0014】坩堝4は、有底円筒形状をなしてSiC多結晶からなる原料15を収容する収容部16と、この収容部16の上部開口を封止する蓋部18と、蓋部18に取り付けられるとともに種結晶30が底面に固定された種結晶配置部20と、から成る。

【0015】ここで、図2を参照して、本実施形態の種結晶30について説明する。同図に示すように、種結晶30として、(1) $\{0001\}$ 面に対して角度 α ($\alpha =$

54.7°) だけずれ、且つ、(2) その法線ベクトルXを $\{0001\}$ 面に投影したベクトルYと $\langle 11-20 \rangle$ の一つである $[11-20]$ 方向とが平行となる面30u、が露出した4H型ポリタイプ (“H” は六方晶系、“4” は原子積層が4層で一周期となる結晶構造を意味する) のSiC単結晶を用いる。

【0016】次に、図1～図4を参照して、SiC単結晶の成長方法を説明する。

【0017】原料15および種結晶30を収容した坩堝4を反応管8内に設置した後、反応管8内を約1時間ほど真空排気し、次に、ガス導入管12より不活性ガスを導入して反応管8内を常圧 (約 1.013×10^5 Pa) にする。そして、再び反応管8内を約10分ほど真空排気した後、ガス導入管12より不活性ガスを導入して反応管8内を再度常圧 (約 1.013×10^5 Pa) にする。

【0018】以上の作業が終了した後、高周波コイル10によって坩堝4を加熱し始める。この際、坩堝4の温度を約 2000°C にするとともに、種結晶30の温度が原料15の温度よりも約 50°C だけ低くなるように温度勾配をつける。同時に、反応管8内の圧力を約 5.3×10^2 Paまで低下させる。これにより、SiC多結晶からなる原料15が昇華し、原料15のガスが種結晶30に到達して、図3に示すように、種結晶30の表面 (露出面) 30u上に直径約2インチの4H型ポリタイプのSiC単結晶40を成長させることができる。なお、図3においては、発明の理解を容易にするために種結晶30の上方にSiC単結晶40を位置させているが、実際は、図1から分かるように種結晶30の下方にSiC単結晶40が成長する。

【0019】ここで、図3を参照して、SiC単結晶40の成長過程を詳説する。通常、SiC単結晶を成長させるに際して、 $\langle 0001 \rangle$ 方向に延びるマイクロパイプや、 $\langle 0001 \rangle$ 方向と垂直な面に広がる積層欠陥がSiC単結晶の内部に含まれることが多い。そして、多数のマイクロパイプや積層欠陥が表面に露出したSiC単結晶を用いて素子を作製すると、リーク電流等が発生するおそれがある。

【0020】ここで、本実施形態のように、(1) $\{0001\}$ 面に対して角度 α ($\alpha = 54.7^\circ$) だけずれ、且つ、(2) その法線ベクトルXを $\{0001\}$ 面に投影したベクトルYと $\langle 11-20 \rangle$ の一つである $[11-20]$ 方向とが平行となる面を露出させた種結晶30を用いると、種結晶30の表面30uは、マイクロパイプ42 (図中一点鎖線で示す) が延びる $\langle 0001 \rangle$ 方向に対して約 35.3° の傾きを有することになる。このため、ある程度SiC単結晶40を成長させると、マイクロパイプ42はSiC単結晶40の側面40sに到達し、マイクロパイプ42が表面40uに到達する事態を抑制することができる。また、種結晶30の表面30u

は、積層欠陥44（図中破線で示す）が広がる面、すなわち $\langle 0001 \rangle$ 方向と垂直な面に対して約 54.7° の傾きを有する。このため、ある程度SiC単結晶40を成長させると、積層欠陥44はSiC単結晶40の側面40sに到達し、積層欠陥44が表面40uに到達する事態を抑制することができる。

【0021】また、1996年に行われたマテリアル・リサーチ・ソサイアティのシンポジウムのプロシーディング423巻583頁の杉山らの論文にも示されているように、 $\langle 0001 \rangle$ 面が表面に現れた種結晶を用いて結晶成長させる場合、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向は $\langle 1100 \rangle$ 方向に比べて成長速度が速く、得られた結晶は $\langle 11-20 \rangle$ 方向が稜になった六角柱となる傾向になる。このような現象は、表面に現れるSi原子及びC原子の結合手の相違によって生じると考えられる。そして、このようにSi原子とC原子の結合手が相違するため、ベクトルYを $[11-20]$ 方向と平行にすることで、マイクロパイプ42及び積層欠陥44がSiC単結晶40の側面40sに向かって延びる速度が増加し、後述の実施例に示されるようにSiC単結晶40の表面40uに露出するマイクロパイプ42及び積層欠陥44が減少すると考えられる。

【0022】なお、角度 α は 54.7° に限られず、 $20^\circ < \alpha < 60^\circ$ を満たせばよい。後述の実施例からも分かるように、角度 α が 20° 以下ではマイクロパイプ42がSiC単結晶40の側面40sに逃げず、角度 α が 60° 以上では積層欠陥44が側面40sに逃げないためである。また、1997年のフィジカル・ステータス・ソリッド(b)202巻5頁に示されているように、マイクロパイプは必ずしも $\langle 0001 \rangle$ 方向に延びるとは限らず多少傾きをもって延びる場合があるため、角度 α は、好ましくは 25° 以上 55° 以下にするとよい。角度 α をこのような範囲にすれば、マイクロパイプ42及び積層欠陥44がSiC単結晶40の側面40sに到達する可能性を高めることができる。

【0023】また、図4に示すように、ベクトルYと $[11-20]$ 方向とは必ずしも平行である必要はなく、両者の間の角度 β が 15° 以内であればよい。角度 β が 15° 以内程度であれば、マイクロパイプ42及び積層欠陥44がSiC単結晶40の側面40sに向かって延びる速度が増加し、これらの欠陥がSiC単結晶40の表面に到達する事態を効果的に防止することができる。さらに、後述の実施例からも分かるように、角度 β は 10° 以内であれば、欠陥密度を一層低減させることができる。なお、本実施形態では、ベクトルYと個別方位 $[11-20]$ との間を角度 β としているが、集合方位 $\langle 11-20 \rangle$ に含まれる他の個別方位との間を角度 β としてもよい。

【0024】なお、上記実施形態では、いわゆる昇華法によってSiC単結晶を成長させる場合について説明したが、この他、いわゆる化学気相堆積法によって反応炉内の種結晶上にSiC単結晶を成長させてもよい。

【0025】

【実施例】本発明のSiC単結晶およびその成長方法について、さらに実施例に基づいて具体的に説明する。

【0026】〔実施例1〕実施例1では、種結晶30として、角度 $\alpha = 24^\circ$ で、 $\beta = 0^\circ$ の4H-SiC単結晶を使用した。そして、反応管8内に不活性ガスを導入して圧力を約 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保持し、原料15の温度を約 2300°C にするとともに種結晶30の温度を約 2170°C にした。このように常圧で温度設定を行うことにより、結晶性の悪い結晶が成長することを防止することができる。この後、反応管8内の圧力を $5.3 \times 10^2 \text{ Pa}$ まで下げて、種結晶30上に直径2インチのSiC単結晶40をバルク成長させた。このときの成長速度は、約 0.7 mm/h であった。

【0027】このようにして得られたSiC単結晶40をラマン分光分析したところ、表面全体が4H型になっていることが判明した。さらに、SiC単結晶40のバルクを厚さ約 $330 \mu\text{m}$ のウエハ状にスライスした後、ダイヤモンド砥石によって研磨処理を施して、ウエハの表裏面を鏡面状にした。目視により、このSiC単結晶のウエハは、表面全体が均質であり、端部からの多結晶化や結晶の多形化は起こっていないことが分かった。さらに、熔融水酸化カリウムを用いてウエハにエッチング処理を施して評価したところ、ウエハの表面に、マイクロパイプおよび積層欠陥は観察されなかった。

【0028】〔実施例2〕実施例2では、種結晶30として、角度 $\alpha = 30^\circ$ で、 $\beta = 5^\circ$ の6H-SiC単結晶を使用した。そして、反応管8内の圧力を約 $3.99 \times 10^3 \text{ Pa}$ に保持し、原料15の温度を約 2400°C にするとともに種結晶30の温度を約 2350°C にして、種結晶30上に直径2インチのSiC単結晶40をバルク成長させた。このときの成長速度は、 0.7 mm/h であった。そして、実施例1と同様に、SiC単結晶40のバルクをスライスしてウエハを作製し、このウエハにエッチング処理を施して評価したところ、マイクロパイプおよび積層欠陥は観察されなかった。

【0029】さらに、角度 β を一定(0°)にしたまま、角度 α を 5° ずつ変えてSiC単結晶の欠陥密度を調べたところ、以下の表1に示すような結果が得られた。欠陥密度の評価には、 500°C の熔融水酸化カリウムで10分間エッチングして現れた穴状、筋状、及びくさび状の全ての欠陥を考慮した。なお、種結晶には4H-SiCを使用した。

【表1】

実験No.	角度 α (°)	欠陥密度 (cm^{-2})
1	0	113
2	5	82
3	10	27
4	15	20
5	20	10
6	25	1
7	30	0
8	35	3
9	40	1
10	45	0
11	50	4
12	55	5
13	60	10
14	65	20
15	70	37

角度 $\beta = 0^\circ$

【0030】表1から、角度 α が 25° （実験6）以上すなわち 20° よりも大きく、 55° （実験12）以下すなわち 60° 未満のときに、欠陥密度を著しく低減できることが分かった。

【0031】次に、角度 α を一定（ 30° ）にしたま

実験No.	角度 β (°)	欠陥密度 (cm^{-2})
1	0	0
2	5	0
3	10	5
4	15	10
5	20	25

角度 $\alpha = 30^\circ$

【0032】表2から、角度 β が 15° （実験4）以内、さらには 10° （実験3）以内のときに、欠陥密度を著しく低減できることが分かった。

【0033】【実施例3】実施例3では、実施例1で得られたSiCウエハを種結晶として用い、化学気相堆積法（CVD法）でこの種結晶上にSiC単結晶を成長させた。この種結晶は、実施例1の種結晶と同様に角度 $\alpha = 24^\circ$ 、角度 $\beta = 0^\circ$ となっている。

【0034】まず、 1300°C でSiCウエハにHCl/H₂ガスによる気相エッチングを施した後、 1500°C に昇温し、原料ガス（シラン：SiH₄、プロパン：C₃H₈など）を導入して成長を開始した。化学気相堆積法では、実効ドナー密度 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3} \sim 4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ のn型SiCバッファ層を $4.6 \mu\text{m}$ 成長させた後、実効ドナー密度 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のn型活性層を $12 \mu\text{m}$ 成長させた。なお、成長中に窒素ガスを添加することで、n型伝導性制御を行った。このときの主な成長条件は下記の通りである。なお、流量は全て標準状態に換算した値を示している。

ま、角度 β を 5° ずつ変えてSiC単結晶の欠陥密度を調べたところ、以下の表2に示すような結果が得られた。なお、種結晶には4H-SiCを使用した。

【表2】

バッファ層：	SiH ₄ 流量	0.30 cm^3/min
	C ₃ H ₈ 流量	0.20 cm^3/min
	N ₂ 流量	$6 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{min}$
	H ₂ 流量	3.0 l/min
	基板温度	1500°C
	成長時間	110分
活性層：	SiH ₄ 流量	0.50 cm^3/min
	C ₃ H ₈ 流量	0.50 cm^3/min
	N ₂ 流量	$2 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{min}$
	H ₂ 流量	3.0 l/min
	基板温度	1500°C
	成長時間	180分

【0035】この条件で成長させたSiC単結晶の表面を微分干渉光学顕微鏡で観察したところ、鏡面状態とされていることが判明した。また、KOHエッチングによって評価したところ、マイクロパイプ、積層欠陥は表面に到達していないことが分かった。

【0036】【実施例4】実施例4では、実施例1と同

様の種結晶（角度 $\alpha = 24^\circ$ 、角度 $\beta = 0^\circ$ ）をSiCコーティングした支持台の上に設置し、反応管内にて化学気相堆積法（CVD法）でこの種結晶上にSiC単結晶を成長させた。1800℃で種結晶にH₂ガスによる気相エッチングを施した後、2100℃に昇温し、原料ガス（シラン：SiH₄、プロパン：C₃H₈など）を導入して成長を開始した。成長条件は下記の通りである。

SiH₄流量 50 cm³/min

C₃H₈流量 30 cm³/min

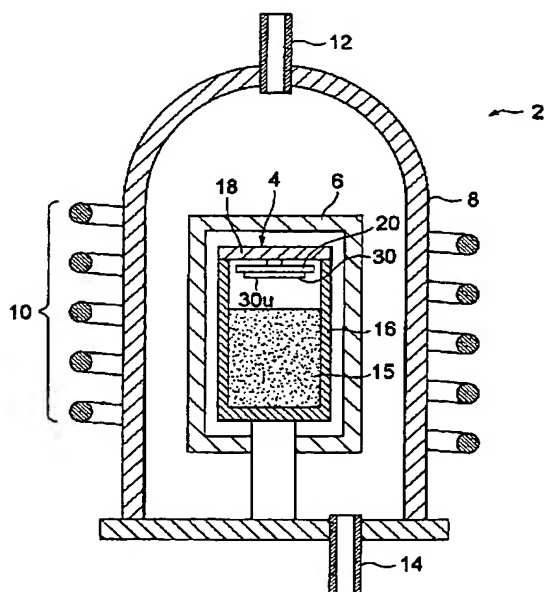
H₂流量 10.0 l/min

基板温度 2100°C

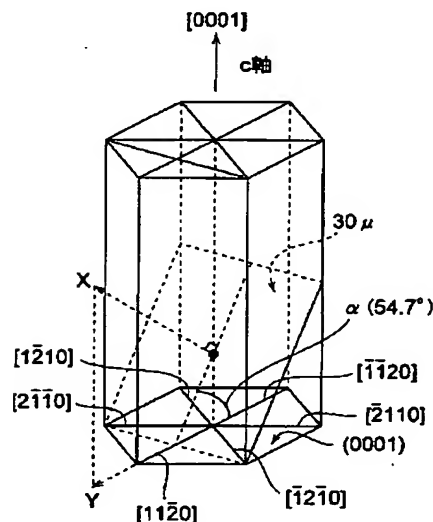
【0037】この条件の下で、厚さが35mmになるまでSiC単結晶を成長させた。成長させたSiC単結晶の表面を微分干渉光学顕微鏡で観察したところ、鏡面状態とされていることが判明した。また、KOHエッチングによって評価したところ、マイクロパイプ、積層欠陥は表面に到達していないことが分かった。

【００３８】以上、本発明者によってなされた発明を実施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、ＳｉＣ単結晶を成長させるための結晶成長装置は、図１に示すものに限られず、この他種々のものを使用することができる。

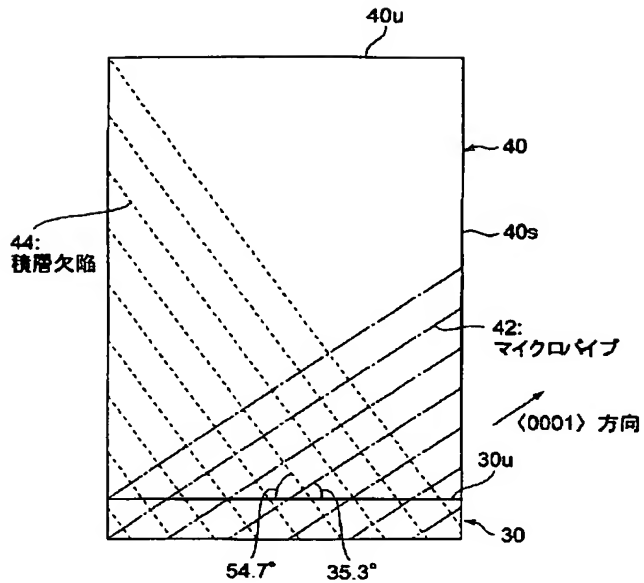
【图 1】



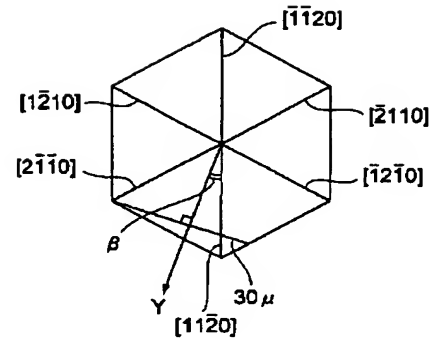
【图2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71) 出願人 000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(74) 上記1名の代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(72) 発明者 塩見 弘
大阪府吹田市原町1-6-19

(72) 発明者 木本 恒暢
京都府京都市伏見区桃山町松平筑前エルシ
ティ桃山筑前605
(72) 発明者 松波 弘之
京都府八幡市西山足立1-9
Fターム(参考) 4G077 AA02 BE08 DA18 ED05 ED06
SA04